

⑫ 公開特許公報(A) 平1-266123

⑤ Int. Cl.⁴

C 08 G 59/40

59/62

識別記号

NKF
NLE
NJH

庁内整理番号

A-8416-4J
B-8416-4J
8416-4J

④ 公開 平成1年(1989)10月24日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全9頁)

⑤ 発明の名称 硬化性樹脂組成物

② 特 願 昭63-84651

② 出 願 昭63(1988)4月5日

特許法第30条第1項適用 昭和62年10月7日 合成樹脂工業協会発行の「第37回熱硬化性樹脂講演討論会、講演要旨集」に発表、

⑦ 発 明 者 福 田 明 徳 奈良県生駒市新生駒台6番21号
 ⑦ 発 明 者 長 谷 川 喜 一 大阪府大阪市天王寺区勝山2-10-4
 ⑦ 発 明 者 上 出 一 男 奈良県生駒市生駒台南80番地
 ⑦ 発 明 者 黒 原 隆 行 大阪府枚方市香里ヶ丘2丁目2番地
 ⑦ 出 願 人 広栄化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目6番17号
 ⑦ 出 願 人 大 阪 市 大阪府大阪市北区中之島1丁目3番20号

明 細 書

1. 発明の名称

硬化性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) エポキシ樹脂、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エポキシ樹脂の硬化剤及びポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートの光重合開始剤を含有する硬化性樹脂組成物。

(2) ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートが式：



(式中、Rは水素原子又はメチル基を示し、nは4～24である。)で表わされるエステルである請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

(3) エポキシ樹脂とポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートの混合割合が8:2～4:6(重量比)である請求項1又は2記載の硬化性樹脂組成物。

(4) 請求項1、2又は3記載の硬化性樹脂組成物を硬化させるに際し、光照射したのち加熱硬化させることを特徴とする硬化物の製造方法。

(5) エポキシ樹脂、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エポキシ樹脂の硬化剤及びポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートの熱重合開始剤としてアゾ化合物を含有する硬化性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は(1)エポキシ樹脂、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エポキシ樹脂の硬化剤及びポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートの光重合、開始剤を含有する硬化性樹脂組成物、(2)その樹脂組成物にまず光を照射したのち加熱硬化させて得られる硬化物の製造方法並びに(3)エポキシ樹脂、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エポキシ樹脂の硬化剤及びポリエチレングリコールジ(メタ)

アクリレート、エポキシ樹脂の熱重合開始剤としてアゾ化合物を含有する硬化性樹脂組成物に関する。

〔従来の技術〕

エポキシ樹脂はその諸特性がバランスよくすぐれているので種々の分野で使用されている。

その中で耐熱性を必要とする分野においてはエポキシ樹脂をポリアミン、ジシアンジアミド、三フッ化ホウ素アミン錯体、イミダゾール類、ノボラック樹脂等の硬化剤を用いて高温（100～200℃）で硬化させて用いられている。しかしながらこれらの硬化物は耐熱性を有するがガラス領域（ガラス転移点より低い温度領域）での弾性率が大きいために脆いという欠点も有している。一方ゴム領域（ガラス転移点より高い温度領域）では弾性率が極端に小さいので熱時剛性が小さく強化剤を用いても実用できないという欠点も有している。

これらを解決する方法として可撓性を有する樹脂や反応性オリゴマー等を添加してガラス領域における弾性率を低下させる処方提案されている。

アゾ化合物を含有する硬化性樹脂組成物を用い加熱硬化することにより、ガラス領域での弾性率が低下し、且つゴム領域での弾性率の低下が軽減した硬化物が得られることを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は（１）エポキシ樹脂、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エポキシ樹脂の硬化剤及びポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレートの光重合開始剤を含有する硬化性樹脂組成物、（２）この硬化性樹脂組成物を硬化させるに際し光照射をしたのち熱硬化させることを特徴とする硬化物の製造方法と（３）エポキシ樹脂、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エポキシ樹脂の硬化剤及びポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレートの熱重合開始剤としてアゾ化合物を含有する硬化性樹脂組成物を提供するものである。

本発明におけるエポキシ樹脂としてはポリグリシジルエーテル型、ポリグリシジリアミン型などが挙げられるが、これらに限定されものではない。

る。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、かかる方法では弾性率が低下すると同時に耐熱性が悪くなり実用性に乏しい。

本発明はかかる問題点を解決するためになされたもので、耐熱性を損なうことなく、ガラス領域での弾性率が低下し、且つゴム領域での弾性率の低下が少なく、脆さ及び熱時剛性が改善された硬化物を与えうる硬化性樹脂組成物及びこれらの樹脂組成物の硬化物を製造する方法である。

〔課題を解決するための手段〕

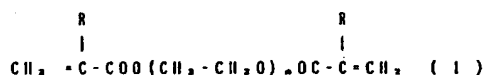
本発明者らは、鋭意検討を行った結果、エポキシ樹脂、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エポキシ樹脂の硬化剤及びポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレートの光重合開始剤を含有する硬化性樹脂組成物を用い光照射したのち加熱硬化するか、又はエポキシ樹脂、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エポキシ樹脂の硬化剤及びポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレートの熱重合開始剤としてア

い、ポリグリシジルエーテル型としてはビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＤ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡＤ型エポキシ樹脂、ビスフェニルフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂などが挙げられるがこれを併用してもよい。

市販品のビスフェノールＡ型エポキシ樹脂としてはエピコート 828（油化シェル（株）製）、エポミック R-140（三井石油化学（株）製）、D E R-331（ダウケミカル社製）、アラルダイト 260（チバガイギー製）等が挙げられる。ビスフェノールＤ型エポキシ樹脂としてはエピコート 807（油化シェル（株）製）エピクロン 830（大日本インキ（株）製）、アラルダイト F（チバガイギー製）などが挙げられる。ビスフェノールＡＤ型としてはエポミック R-710（三井石油化学（株）製）などが挙げられる。ビスフェニルフェノール型エポキシ樹脂としてはエピコート YX-4000（油化シェル（株）製）などが挙げられる。ノボラック型エポキシ樹脂とし

てはエピコート152、エピコート154、(以上油化シェル(株)製)、エピクロンN-665、エピクロンN-673、エピクロンN-680、エピクロンN-695、エピクロンN-730、エピクロンN-770、エピクロンN-870、エピクロンN-510(以上大日本インキ(株)製)等が挙げられる。ポリグリシジルアミン型エポキシ樹脂としてはエピクロン421-L、エピクロン430(以上大日本インキ(株)製)、エポトートYDM-120、エポトートYH-434(以上東都化成(株)製)などが挙げられる。

ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートは、式(1)：



(式中、Rは水素原子又はメチル基を示し、nは4~24である)で表わされるエステルであり、これらを併用してもよい。ポリエチレングリコー

ルジ(メタ)アクリレートは通常、式(II)：



(式中、nは前記に同じ)で表わされるポリエチレングリコールと(メタ)アクリル酸又はそのエステル、酸クロライドなどの誘導体との反応によって得られる。ポリエチレングリコールジアクリレートの市販品としては前記式(II)におけるnが平均4.7であるポリエチレングリコールをアルコール成分として用いて得られるNKエステルA-200、同様にnが平均9.1であるポリエチレングリコールを用いて得られるNKエステルA-400、nが平均13.4であるポリエチレングリコールを用いて得られるNKエステルA-600、nが平均23.6であるポリエチレングリコールを用いて得られるNKエステルA-1000(以上新中村化学(株)製)が挙げられる。ポリエチレングリコールジメタアクリレートの市販品としては、NKエステル4G、9G、14G、23G(以上新中村化学(株)製)が挙げられる。nが4より小さいトリエチレングリコールジ(メタ)

アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレートの場合、(メタ)アクリレートの架橋密度が上がリガラス領域での硬化樹脂の弾性率が上昇したり、又はその低下が充分なものとならない。又、nが24より大きい場合、架橋密度が大きく低下し、ガラス領域での弾性率の低下が顕著となり実用性に乏しくなる。エポキシ樹脂とポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートとの混合比率は重量比で9:1~3:7好ましくは8:2~4:6更に好ましくは7:3~6:4の範囲が用いられる。いずれの組成の場合も得られる硬化物は均一で透明なものでありガラス領域における弾性率の低下が認められるが、とくに7:3~6:4の範囲の硬化物ではガラス転移点を明確に2点有し、エポキシ樹脂に由来するガラス転移点も低下せずむしろ上昇する場合もあり且つガラス領域での弾性率の低下を生じせしめ、ゴム領域での弾性率の低下がほとんどなくむしろ上昇する場合もある。

次にエポキシ樹脂の硬化剤としては常温では通

常エポキシ樹脂を硬化させず加熱時に硬化させることができるものとして脂肪族ポリアミン、ジシアンジアミド、三フッ化ホウ素アミン錯体、芳香族ポリアミン、イミダゾール類、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等が用いられるが、これらの併用もできる。硬化剤の使用量は脂肪族ポリアミン及び芳香族ポリアミンの場合エポキシ樹脂に対して理論量~理論量の80%の範囲が好ましい。ジシアンジアミドは通常エポキシ樹脂に対し重量比で4~10%を用い三フッ化ホウ素アミン錯体では1~5%の範囲で用いられる。イミダゾール類はエポキシ樹脂に対し1~10%で用いられる。又フェノールノボラック、クレゾールノボラック樹脂を用いる場合、通常理論量を用いる。これらの硬化剤を使用する場合例示範囲外では多すぎると硬化不良少なすぎると硬化が進まず硬化時間を長く要することになる。

ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートの光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾイン、ベンゾイン誘

導体、チオキサントン誘導体、ベンジルジメチルケタール、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等が挙げられる。これらの樹脂組成物への添加量は0.5~5%でよい。0.5%より少ないと硬化が充分でなく、5%以上加えても更なる効果は認められない。又、熱重合開始剤としてのアゾ化合物にはアゾビスアルカン誘導体があるがアゾビスイソブチロニトリルはその代表的なものである。使用量は通常1~5%で充分である。

本発明の硬化性樹脂組成物はエポキシ樹脂とポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートを充分攪拌混合しこれにエポキシ樹脂用硬化剤及び光重合開始剤又は熱重合開始剤を混合することによって得られるが、これらの混合順序に特に限定されない。又固体のエポキシ樹脂等を用いる場合加熱溶解させて混合することもできる。

重合を防げないものならば配合することができる。

本発明の樹脂組成物は、耐熱性、機械強度及び強靱性を要する分野及び幅広い温度範囲での使用等への用途が期待できる。

以下に実施例を示す。

実施例1

エポキシ樹脂としてエピコート828(油化シェル(株)製:以下DGEBAと省略す)ポリエチレングリコールジアクリレートとしてNKエステルA-200(平均分子量330、新中村化学(株)製:以下PEG-A-200と省略す)をそれぞれ表に示す組成で混合し光重合開始剤として2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンをPEG-A-200に対し1重量%添加し、エポキシ樹脂の硬化剤として2-エチル-4-メチルイミダゾールをDGEBAに対し5重量%添加して硬化性樹脂組成物を調整した。それぞれの組成物を25×7×3mmのシリコンラバーの型に流し込み紫外線照射装置UM

次に本発明の硬化性樹脂組成物の硬化方法は、光重合を用いる場合通常まず紫外線(200nm~436nmの近紫外線)の照射を照度10mW/cm²程度で数秒~5分間行なったのち80~200℃の範囲で1時間以上加熱硬化させるものであるが、その範囲で加熱温度を数段階にわけて加熱してもよい。又アゾ化合物を用いて熱重合する場合通常60~200℃の温度範囲で1時間以上加熱硬化させるが、この温度の範囲で数段階にわけて加熱しても良い。このようにして得られた硬化物は耐熱性かつ強靱性の良好なものである。本発明の硬化性樹脂組成物には、他の機械的特性を向上させる等の目的で、アゾ化合物を用いる熱重合ではガラス繊維、ガラス粉末、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、アルミナ繊維、砂、セメント、雲母、砕石、鉱さい、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、カーボン繊維、アラミド繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、有機マイクロバルーン等の充填剤を配合してもよいが、光重合を行なう場合はこれらのうち光

-452(ウシオ電機(株)製)の光源より20cmの距離にて5分間照射したのち、130℃のオーブン中で3時間硬化させた。硬化物を室温になるまで放置したのち、各硬化物の粘弾性スペクトルを粘弾性スペクトロメーターVES-S型((株)岩本製作所製)を用い周波数10ヘルツ、昇温速度2℃/分で測定しその結果より表-1に示すガラス転移点及び各温度での弾性率を得た。

又DGEBA:PEG-A-200=50:50(重量比)に於ける粘弾性スペクトルを図-1に示す。

比較例1

DGEBA100部に2-エチル-4-メチル-イミダゾール5部を添加混合したのち120℃のオーブン中で3時間硬化させて実施例1と同様にその硬化物の粘弾性スペクトルを測定し、表-1に示すガラス転移点及び各温度での弾性率を得た。

この粘弾性スペクトルを図-1に示す。

参考例

PEG-A-200 100部に2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン1部を添加し混合したのち実施例1と同様にして硬化物を得た。その硬化物の粘弾性スペクトルを実施例1と同様にして測定し表-1に示す結果を得た。

又、その粘弾性スペクトルを図-1に示す。

表 - 1

	樹 脂 組 成		硬 化 物 物 性			
	MONOMER		ガラス転移点 T _g , T _g (°C)	弾性率E' (dyn/cm ²)		
	DGEBA	PEG-A-200		at 30 °C	at 100 °C	at 200 °C
比較例-1	100	0	160	1.63×10^{10}	1.44×10^{10}	3.10×10^9
実 施 例 I	90	10	— 170	1.79×10^{10}	1.29×10^{10}	5.20×10^9
	80	20	63 173	1.77×10^{10}	1.06×10^{10}	6.63×10^9
	70	30	69 180	1.60×10^{10}	8.40×10^9	7.72×10^9
	60	40	69 180	1.72×10^{10}	6.22×10^9	8.33×10^9
	50	50	70 180	1.63×10^{10}	4.57×10^9	8.68×10^9
	40	60	61 179	1.34×10^{10}	2.68×10^9	9.17×10^9
	20	80	54 —	8.10×10^9	8.37×10^9	—
参 考 例	0	100	54	1.04×10^{10}	7.47×10^9	—

実施例 2

ポリエチレングリコールジアクリレートとして
 NKエステルA-400(平均分子量525、新
 中村化学(株)製:以下PEG-A-400と略
 す)を用いた以外は実施例1と同様にして表-2
 に示す結果を得た。

表 - 2

	樹脂組成		硬化物物性			
	MONOMER		ガラス転移点	弾性率E' (dyn/cm ²)		
	DGEBA	PEG-A-400	T _{g1} T _{g2} (℃)	at 30℃	at 100℃	at 180℃
比較例-1	100	0	160	1.63 × 10 ¹⁰	1.44 × 10 ¹⁰	3.65 × 10 ⁹
実施例 1 2	90	10	- 142	1.60 × 10 ¹⁰	1.16 × 10 ¹⁰	2.71 × 10 ⁹
	80	20	- 144	1.26 × 10 ¹⁰	7.60 × 10 ⁹	2.75 × 10 ⁹
	70	30	-8 159	9.81 × 10 ⁹	5.13 × 10 ⁹	4.72 × 10 ⁹
	60	40	-8 161	6.40 × 10 ⁹	2.76 × 10 ⁹	6.60 × 10 ⁹
	50	50	-3 -	4.18 × 10 ⁹	1.67 × 10 ⁹	5.21 × 10 ⁹
	40	60	-3 -	2.13 × 10 ⁹	7.58 × 10 ⁸	4.60 × 10 ⁹

実施例 3

DGEBAを70部、ポリエチレングリコールジアクリレートとしてNKエステルA-1000(平均分子量1160、新中村化学(株)製:以下PEG-A-1000と省略す)30部を用いた以外は実施例1と同様にして表-3に示す結果を得た。

硬 化 物 物 性					
ガラス転移点 T _{g1} T _{g2} (℃)	弾性率E' (dyn/cm ²)				
	at 30℃	at 100℃	at 200℃		
38 157	7.18 × 10 ⁹	3.01 × 10 ⁹	2.54 × 10 ⁹		

実施例 - 4

DGEBA60部とPEG-A-200、40部を充分混合したのち2-エチル-4-メチルイミダゾール3部、アソビスイソブチロニトリル(以下AIBNと略す)1部を添加混合したのち90℃のオープン中で1時間、さらに130℃のオープン中で2時間硬化させた。得られた硬化物の粘弾性スペクトルを実施例1と同様にして測定し表-4に示す結果を得た。

比較例 2

実施例4においてアソビスイソブチロニトリルのかわりにジ-ターシャリーブチルパーオキシド(以下DTBPOと略す)又はベンゾイルパーオキシド(以下BPOと略す)を用いた以外は実施例4と同様にして表-4に示す結果を得た。

	重合開始剤	硬 化 物 物 性				
		ガラス転移点 T _{g1} T _{g2} (℃)	弾性率E' (dyn/cm ²)			
			at 30℃	at 100℃	at 200℃	
実施例4	AIBN	73 177	1.78 × 10 ⁹	6.69 × 10 ⁸	8.92 × 10 ⁸	
比較例2	DTBPO	70 -	1.34 × 10 ⁹	2.44 × 10 ⁸	-	
	BPO	58 -	7.74 × 10 ⁸	1.64 × 10 ⁸	-	

実施例 - 5

D G E B A 6 0 部と P E G - A - 2 0 0 4 0 部を充分混合したのちジシアンジアミド 6 部及び 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン 0.4 部を添加混合したのち、実施例 1 と同様にして硬化及び硬化物の粘弾性スペクトルの測定をし表-5 に示す結果を得た。

実施例 - 6

実施例 5 においてジシアンジアミドのかわりに三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体 6 部を用いた以外は実施例 5 と同様にして表-5 に示す結果を得た。

実施例 - 7

D G E B A 6 0 部とポリエチレングリコールジメタクリレートとして N K エステル 9 G (平均分子量 530、新中村化学(株)製) 40 部とを添加混合し、2-エチル-4-メチル-イミダゾール 3 部及び 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン 0.4 部を添加し、次いで実施例 1 と同様にして硬化及び硬

化物の粘弾性スペクトルの測定をし表-6 に示す結果を得た。

実施例 - 8

実施例 7 において N K エステル 9 G 40 部のかわりに N K エステル 9 G 20 部と N K エステル 4 G 20 部 (平均分子量 330、新中村化学(株)製) を用いた以外は実施例 7 と同様にして表-6 に示す結果を得た。

表 - 5

	硬 化 物 物 性			
	ガラス転移点 T _g , (°C)	弾性率 E' (dyn/cm ²)		
		at 30 °C	at 100 °C	at 200 °C
実施例 5	73	1.727 × 10 ¹⁰	5.189 × 10 ⁹	4.271 × 10 ⁸
実施例 6	81	1.68 × 10 ¹⁰	5.950 × 10 ⁹	2.02 × 10 ⁸
				1.15 × 10 ⁸

表 - 6

	硬 化 物 物 性			
	ガラス転移点 T _g , (°C)	弾性率 E' (dyn/cm ²)		
		at 30 °C	at 100 °C	at 200 °C
実施例 7	182	1.205 × 10 ¹⁰	3.997 × 10 ⁹	8.089 × 10 ⁸
実施例 8	178	1.612 × 10 ¹⁰	9.265 × 10 ⁹	7.427 × 10 ⁸

〔 発 明 の 効 果 〕

以上詳述したように、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物は、従来のエポキシ樹脂硬化物よりもガラス領域での弾性率が低下し、且つゴム領域での弾性率の低下が軽減されるので、従来の硬化物にくらべて脆さがなく及び熱時剛性が改良され、更に耐熱性を有するものである。

4. 図面の簡単な説明

図-1は本発明の硬化性樹脂組成物より得られる硬化物の粘弾性の温度分散を測定したスペクトルを表わすものである。

特許出願人 広栄化学工業株式会社
 福田 明 徳
 長谷川 昌 一

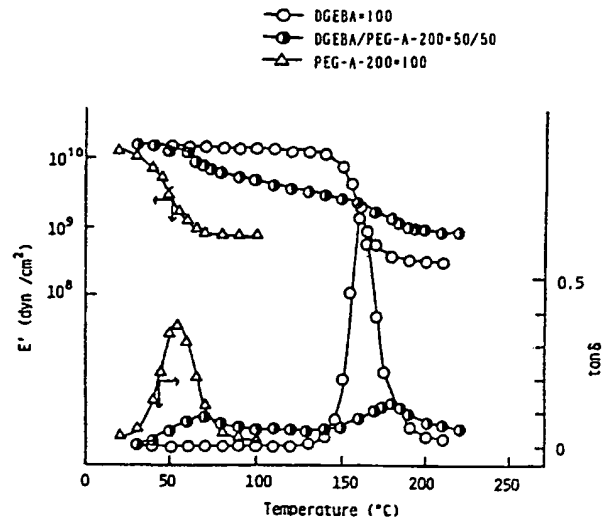


図 - 1